

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002675

International filing date: 15 February 2005 (15.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-041502  
Filing date: 18 February 2004 (18.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 April 2005 (21.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP2005/002675

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

15.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 4 年    2 月 1 8 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 4 - 0 4 1 5 0 2  
Application Number:

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

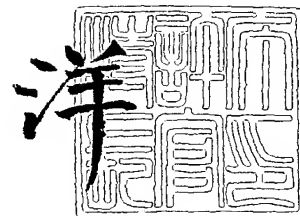
J P 2 0 0 4 - 0 4 1 5 0 2

出      願      人                      独立行政法人物質・材料研究機構  
Applicant(s):

2 0 0 5 年    4 月    7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号    出証特 2 0 0 5 - 3 0 2 4 2 2 4

【書類名】 特許願  
【整理番号】 03-MS-239  
【提出日】 平成16年 2月18日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C09K 11/77  
【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研  
究機構内  
【氏名】 広崎 尚登  
【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研  
究機構内  
【氏名】 佐久間 健  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都八王子市片倉町1404-1 東京工科大学バイオニクス  
学部  
【氏名】 上田 恭太  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都八王子市片倉町1404-1 東京工科大学バイオニクス  
学部  
【氏名】 山元 明  
【特許出願人】  
【識別番号】 301023238  
【氏名又は名称】 独立行政法人物質・材料研究機構  
【代表者】 岸 輝雄  
【代理人】  
【識別番号】 100116089  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 森竹 義昭  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

青紫色または青色で発光する半導体発光素子と、該半導体発光素子を載置するための凹部を備えかつ凹部の斜面は可視波長域光線反射面として構成された支持部材と、該半導体発光素子に電力を供給するための端子と、該発光素子からの発光の一部または全部を吸収し異なる波長の蛍光を発する蛍光物質とを少なくとも含み、該蛍光物質は少なくとも緑色・黄緑色・黄色のいずれかで発光する第一の蛍光物質Xパーセントと、黄赤色・赤色のいずれかで発光する第二の蛍光物質Yパーセントとを混合したものであって、その混合割合は  $0 \leq X < 100$  かつ  $0 < Y \leq 100$  かつ  $0 < X+Y \leq 100$  である可視光発光デバイスであって、該第二の蛍光物質は  $\text{CaAlSiN}_3$  結晶相中に  $\text{Mn}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Lu}$  から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素が固溶してなるものであることを特徴とする発光デバイス。

## 【請求項 2】

該第二の蛍光物質は少なくとも  $\text{Eu}$  を含有していることを特徴とする請求項 1 に記載の発光デバイス。

## 【請求項 3】

半導体発光素子として発光主波長 380 nm 乃至 485 nm の青色発光ダイオードであり、該第一の蛍光物質は発光主波長 495 nm 乃至 585 nm の蛍光体粉末であり、該第二の蛍光物質は発光主波長 585 nm 乃至 780 nm の蛍光体粉末であり、該蛍光体粉末は混合され樹脂に分散されて該青色発光ダイオード素子を被覆するように実装されて成ることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の任意の色を発光する発光デバイス。

## 【請求項 4】

青紫色または青色で発光する半導体発光素子と、該半導体発光素子を載置するための凹部を備えかつ凹部の斜面は可視波長域光線反射面として構成された支持部材と、該半導体発光素子に電力を供給するための端子と、該発光素子からの発光の一部または全部を吸収し異なる波長の蛍光を発する蛍光物質とを少なくとも含み、該蛍光物質は少なくとも緑色・黄緑色・黄色のいずれかで発光する第一の蛍光物質と、黄赤色・赤色のいずれかで発光する第二の蛍光物質のいずれか一方を少なくとも含む発光デバイスを、1 個以上含む光源ユニットを、3 ユニット以上含む照明装置であって、該発光デバイスにおける第一の蛍光物質と第二の蛍光物質との配合比が光源ユニットごとにあるいは発光デバイスごとに異なっており、部位によって発光色が異なって視認されるようにしたことを特徴とする照明装置。

## 【請求項 5】

該発光デバイスとして請求項 1 乃至 3 に記載の発光デバイスを使用したことを特徴とする請求項 4 に記載の照明装置。

## 【請求項 6】

それぞれの光源ユニットには散乱要素を含む導光部材が光学的に接続されていることを特徴とする請求項 5 に記載の照明装置。

## 【請求項 7】

該散乱要素は気泡から成り、該導光部材は透明樹脂製の棒状部材であることを特徴とする請求項 6 に記載の照明装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】発光素子及び照明器具

【技術分野】

【0001】

本発明は、照明用高輝度白色発光ダイオード、特殊装飾照明用中間色発光ダイオード、およびこれらを用いた照明器具に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、青色発光ダイオード素子と青色吸収黄色発光蛍光体とを組み合わせた白色発光ダイオードが盛んに研究され、特許文献を始め各種文献において提案、発表されている（例えば、非特許文献1、特許文献1ないし5参照のこと）。最近では、前記組み合わせによる照明器具、照明機器、照明装置が実用に供されている。

【0003】

その中でも特によく用いられている蛍光体として、一般式  $(Y, Gd)_3(A1, Ga)_5O_{12}:Ce^{3+}$  で表され、セリウムで付活してなるイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体が知られている。しかしながら、青色発光ダイオード素子とイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体とから成る白色発光ダイオードは赤色成分の不足から青白い発光となる特徴を有し、演色性に偏りがみられるという問題があった。

【0004】

一方、照明技術は、その用途や使用態様、ニーズは多様化しており、前示発光ダイオードを利用した照明技術においても色温度の高い白色だけではなく、従来の通常の照明器具にみられる各種の色温度の白色を実現することを始め、多様な色調設計が求められている。例えば、電球色と呼ばれる温かみのある白色を達成した白色発光ダイオードが求められている。このような背景から、2種の蛍光体を混合・分散させることによりイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体では不足している赤色成分を別の赤色蛍光体で補う白色発光ダイオードが検討されている。

【0005】

このような白色発光ダイオードが、特許文献4（「白色発光素子」）、特許文献5（「窒化物蛍光体及びその製造方法」）等において提案されている。しかしながら、これらの提案による発明においても前記課題が十分に達成されるとは言えず、多様な色彩や色度をもとめるニーズに対して十分に答えられる状況には遠く、また、発光強度の点でも不充分であり、改善すべき問題を含んでいるものであった。すなわち、特許文献4に記載された発明は、使用する赤色蛍光体がCdすなわちカドミウム元素を含有してなる点で難のあるものであった。近年、環境汚染の懸念から、カドミウム及びカドミウムを含む化合物は、これを使用から外し、カドミウムを含有しない物質で代替することが行なわれている。このような配慮は蛍光物質の設計においても同様の取り組みをすることが望ましいと考えられ、これを使用することは好ましいとは言えない。

【0006】

さらに特許文献5に記載の、 $Ca_{1.97}Si_5N_8:Eu_{0.03}$  を代表例とする赤色発光蛍光体は、カドミウム等環境汚染の懸念のある元素を含まない点では問題ないが、その発光強度は不十分であり、さらなる改善が望まれているものであった。しかも、これら特許文献4、5に記載された技術思想は、専ら白色の実現についてのみ言及されているにすぎないものであった。照明技術は、その用途が多様であることは前述したとおりであり、装飾効果も求められている。そのため多彩な色調、色合いが求められており、そのため色調を調製実現する各種光源が必要とされている。すなわち、白色発光ダイオードだけではこのようなニーズ応えることができず、さらに各種中間色の発光ダイオードの実現が望まれている。加えて、色調表現を充分にするためには、極力所望とする色調に、色度範囲を広げることが望まれていた。

【0007】

【非特許文献1】M. Yamada et al., Jpn. J. Appl. Phys

出証特2005-3024224

s.、vol. 42 (2003)、pp. 120-23

【特許文献1】特許第2900928号明細書

【特許文献2】特許第2927279号明細書

【特許文献3】特許第3364229号明細書

【特許文献4】特開平10-163535号公報

【特許文献5】特開2003-321675号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、以上述べた従来技術においては、多様な色調、色度、発光強度等の点で、さらには環境に悪影響を与える点で不都合のあるものであったところから、このような問題の無い発光ダイオード、温かみのある白色を発光する白色発光ダイオード、多様な色調の発光に应ぜられる中間色発光ダイオード、を提供しようというものである。さらに詳細に述べると、本発明は、環境汚染のおそれのない成分からなる発光効率の高い新規な赤色蛍光体を材料設計し、これを青色発光ダイオードと組み合わせ、採用することによって、温かみのある白色を発光し、高効率で発光する白色発光ダイオードを提供しようというものである。また、広い色度範囲から任意に発光色を選択可能とする中間色発光ダイオードを提供しようというものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

そのため、本発明者らにおいては、鋭意研究した結果、本発明者らが先に開発し、特許出願（特願2003-394855）した発明に係る蛍光体、すなわち、 $\text{CaAlSiN}_3$ 結晶相中にMn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の元素を固溶してなる、黄赤色・赤色のいずれかで発光する蛍光物質を使用し、この蛍光体にさらに緑色・黄緑色・黄色のいずれかで発光する蛍光物質を所定割合混合し、この混合した蛍光体に対して青紫色または青色で発光する半導体発光素子を組み合わせ、該混合した蛍光体を該半導体素子近傍に実装し、半導体発光素子に通電し発光させることによって高効率で温かみのある白色を発光する白色発光ダイオード、あるいは、広い色度範囲から任意の選択可能な色調の光を発光するダイオード、いわゆる中間色発光ダイオードを作製し、提供するのに成功したものである。

。

【0010】

本発明は上記した成功と知見に基づいてなされたものであり、その講じた技術的事項は以下（1）ないし（7）に記載するとおりである。これによって前記課題を解決するのに成功した。

【0011】

（1） 青紫色または青色で発光する半導体発光素子と、該半導体発光素子を載置するための凹部を備えかつ凹部の斜面は可視波長域光線反射面として構成された支持部材と、該半導体発光素子に電力を供給するための端子と、該発光素子からの発光の一部または全部を吸収し異なる波長の蛍光を発する蛍光物質とを少なくとも含み、該蛍光物質は少なくとも緑色・黄緑色・黄色のいずれかで発光する第一の蛍光物質Xパーセントと、黄赤色・赤色のいずれかで発光する第二の蛍光物質Yパーセントとを混合したものであって、その混合割合は $0 \leq X < 100$ かつ $0 < Y \leq 100$ かつ $0 < X+Y \leq 100$ である可視光発光デバイスであって、該第二の蛍光物質は $\text{CaAlSiN}_3$ 結晶相中にMn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の元素が固溶してなるものであることを特徴とする発光デバイス。

【0012】

（2） 該第二の蛍光物質は少なくともEuを含有していることを特徴とする前記（1）に記載の発光デバイス。

（3） 半導体発光素子として発光主波長380nm乃至485nmの青色発光ダイオード

ドであり、該第一の蛍光物質は発光主波長 495 nm 乃至 585 nm の蛍光体粉末であり、該第二の蛍光物質は発光主波長 585 nm 乃至 780 nm の蛍光体粉末であり、該蛍光体粉末は混合され樹脂に分散されて該青色発光ダイオード素子を被覆するように実装されて成ることを特徴とする前記 (1) または (2) に記載の任意の色を発光する発光デバイス。

#### 【0013】

(4) 青紫色または青色で発光する半導体発光素子と、該半導体発光素子を載置するための凹部を備えかつ凹部の斜面は可視波長域光線反射面として構成された支持部材と、該半導体発光素子に電力を供給するための端子と、該発光素子からの発光の一部または全部を吸収し異なる波長の蛍光を発する蛍光物質とを少なくとも含み、該蛍光物質は少なくとも緑色・黄緑色・黄色のいずれかで発光する第一の蛍光物質と、黄赤色・赤色のいずれかで発光する第二の蛍光物質のいずれか一方を少なくとも含む発光デバイスを、1 個以上含む光源ユニットを、3 ユニット以上含む照明装置であって、該発光デバイスにおける第一の蛍光物質と第二の蛍光物質との配合比が光源ユニットごとにあるいは発光デバイスごとに異なっており、部位によって発光色が異なって視認されるようにしたことを特徴とする照明装置。

#### 【0014】

(5) 該発光デバイスとして前記 (1) 項 1 乃至 (3) 項に記載の発光デバイスを使用したことを特徴とする前記 (4) 項に記載の照明装置。

(6) それぞれの光源ユニットには散乱要素を含む導光部材が光学的に接続されていることを特徴とする前記 (5) 項に記載の照明装置。

(7) 該散乱要素は気泡から成り、該導光部材は透明樹脂製の棒状部材であることを特徴とする前記 (6) 項に記載の照明装置。

#### 【発明の効果】

#### 【0015】

以上の特徴は、 $\text{CaAlSiN}_3$  結晶相中に Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素を固溶せしめてなる、黄赤色・赤色のいずれかで発光する蛍光物質を使用し、これを緑色・黄緑色・黄色のいずれかで発光する蛍光物質と混合し、この混合蛍光体を青紫色または青色で発光する半導体発光素子と組み合わせたところにあり、この構成によって、温かみのある白色を高効率で発光する白色発光ダイオードを作製するのに成功したものであり、奏せられる効果は極めて大きい。

#### 【0016】

さらにまた本発明は、前記構成によって、任意の色調を可能とし、中間色を発光する中間色発光ダイオードを作製、提供するのに成功したもので、その意義もまた、極めて大きい。これにより、従来公知の赤色蛍光体を用いた場合よりも色度範囲が広く演色性に優れたものを達成することができる等格別の効果が奏せられ、今後装飾用を始め各種用途に大いに利用され、照明技術を通じて広く産業の発展に大いに寄与するものと期待される。

#### 【0017】

さらにこの発光ダイオードの高い発光効率から、今後省エネルギー型照明器具の実現に直結し、格別の効果が奏せられるものと期待される。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0018】

以下、本発明を図面、実施例等によって具体的に説明する。本明細書中において、「黄赤色・赤色のいずれかで発光する第二の蛍光物質」あるいは「 $\text{CaAlSiN}_3$  結晶相中に Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素が固溶してなる」第二の蛍光物質とは、本発明者らの開発によるものであって、すでに特許出願 (特願 2003-394855) されしているものである。すなわち、この「黄赤色・赤色のいずれかで発光する」、「 $\text{CaAlSiN}_3$  結晶相中に Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、E

r、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の元素が固溶してなる」第二の蛍光物質は、上記先の特許出願にその製造方法を開示したことによって容易に入手方法を明らかにしているが、この点は、本明細書においても後述実施例において、前記先行出願と同様、具体的にその製造方法、調製方法を容易に取得可能に開示し、明らかにしている。

#### 【0019】

以下に、本発明を実施例および図面に基づいて具体的に説明するが、ただし、これらの実施例は、あくまでも本発明を容易に理解するための一助として示すものであって本発明を限定する趣旨ではない。

#### 【0020】

まず、本発明の発光ダイオードランプの構造と作動原理について簡単に説明する。半導体青色発光ダイオード素子を用意し、この半導体発光ダイオード素子を図4に模式的に示すように凹部構造の支持部材に載置し、外部から電力を供給するための少なくとも2つの導電路を接続し、この上を透明樹脂に分散し、前記青色発光ダイオード素子から発せられた光を吸収して緑色、および赤色等異なる波長の蛍光を発する第1および第2の蛍光体を被覆し、実装する。この図4に示される発光ダイオードランプは、その外観形状から砲弾型と称されるものである。

#### 【0021】

図1は、上記作製した発光ダイオードランプに通電し、発光させた場合の発光スペクトルを示すCIEのXYZ表色系の色度図(JIS Z 8701参照)である。この図において、B点(▲)は、青色発光ダイオード素子の発光の色度座標である。G点(●)は、青色光で励起され緑色の発光を示す第一の蛍光物質の色度座標である。R点(◆)は、青色光で励起され赤色の発光を示す第二の蛍光物質の色度座標である。因みに特許文献4では、この青・緑・赤の混合により(x, y)が $0.21 \leq x \leq 0.48$ 、 $0.19 \leq y \leq 0.45$ の範囲の白色を得る技術について開示しているが、実際には特許文献4の技術によりB、G、Rの3座標点を結んで形成される三角形の内側の任意の中間色の発光を得ることが可能である。

#### 【0022】

本発明では、上記発光スペクトルに説明した原理により各種の白色及び多彩な中間色の発光ダイオードを達成することができる。なお、本発明の特徴は、実質的には第二の蛍光物質に新規な材料を用いたことによって、高輝度発光が可能となったものである。この第二の蛍光物質は、本発明者らの発明による先の特許出願(特願2003-394855)に係るものであり、Euで付活させたCaAlSiN<sub>3</sub>結晶からなる新規蛍光物質である。この第二の新規蛍光物質は従来公知の青色励起赤色発光蛍光物質と比較して高輝度であり、またより長波長での発光を示す材料である。図2及び図3に、その発光スペクトルと励起スペクトルを示す。

#### 【0023】

青色・緑色・赤色の混合により任意の中間色を実現するにあたり、JIS Z 8110の系統色名の一般的な色度区分を用いて説明する。青色としては、青紫色あるいは青色の範囲の光源が望ましい。単色光源とするならば波長範囲にして380nm乃至485nmである。三角形の面積を広くして達成可能な色度範囲を広くする観点からは短波長のものが望ましいようにも考えられるが、実際には比視感度特性の問題から長波長のものの方が人間にとって明るく感じられるので、そのことも考慮に入れ波長を決定することになる。

#### 【0024】

後述する実施例では、市販されている入手の容易な青色発光ダイオード素子の中から発光中心波長460nmのものを採用した。緑色としては、波長495nm乃至550nmの緑色の範囲の蛍光物質が望ましいが、任意の中間色ではなく、温かみのある白色のみを実現しようとする実施態様においては、波長550nm乃至585nmの黄緑色あるいは黄色の範囲で発光する蛍光物質であっても良い。後述する実施例では、従来公知のイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体粉末を採用した。



## 【0025】

赤色については、波長 610 nm 乃至 780 nm の赤色の範囲で発光する蛍光物質が望ましいが、波長 585 nm 乃至 610 nm の黄赤色であっても良い。本発明では赤色蛍光体として Eu で付活させた  $\text{CaAlSiN}_3$  結晶の新規物質からなる蛍光体粉末を採用した（その取得方法については後述実施例において明らかにする）。従来は青色励起で十分な輝度を示す良い赤色蛍光物質がなかった。

## 【0026】

特許文献 4 では、図 1 の R で示された色度座標も、黄赤であるかあるいは黄赤と赤との境界付近の色度である。また、特許文献 5 では、例えばその実施例 1 は  $x = 0.583$ 、 $y = 0.406$  であり、これらもやはり黄赤色である。Eu で付活させた  $\text{CaAlSiN}_3$  結晶では、高輝度であるうえに、その発光色度も従来に無い長波長の発光による赤色となっており、本件実施例の場合には  $x = 0.670$ 、 $y = 0.327$  である。

## 【0027】

該蛍光物質を使用して製作した本発明の温かみのある白色発光ダイオードは、従来技術により作製した場合と比較して高輝度である。また、該蛍光物質を使用して製作した本発明の中間色発光ダイオードは従来の技術により製作した場合に比して、高輝度であると同様に表現可能な色度範囲が広がっている。このように、本発明は明らかに新規性と進歩性を有する。なお、演色性向上のために蛍光物質は 3 種類以上を混合しても良い。

以下、本発明をさらに実施例に基づいて具体的に説明する。

## 【実施例】

## 【0028】

〔赤色蛍光体の準備〕

先ず、使用する赤色蛍光体は、先の出願に係る特願 2003-394855 に記載の  $\text{CaAlSiN}_3$  結晶相を主体とする窒化物蛍光体粉末を使用した。その調製方法は、以下のとおりである。原料粉末は、平均粒径  $0.5 \mu\text{m}$ 、酸素含有量 0.93 重量%、 $\alpha$  型含有量 92% の窒化ケイ素粉末、比表面積  $3.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 、酸素含有量 0.79% の窒化アルミニウム粉末、窒化カルシウム粉末、金属ユーロピウムをアンモニア中で窒化して合成了な窒化ユーロピウムを用いた。組成式  $\text{Eu}_{0.0005}\text{Ca}_{0.9995}\text{AlSiN}_3$  で示される組成が得られるように、窒化ケイ素粉末 34.0735 重量% と窒化アルミニウム粉末 29.8705 重量%、窒化カルシウム粉末 35.9956 重量%、窒化ユーロピウム粉末 0.0604 重量% をそれぞれ秤量し、メノウ乳棒と乳棒で 30 分間混合を行ない、得られた混合物を、金型を用いて 20 MPa の圧力を加えて成形し、直径 12 mm、厚さ 5 mm の成形体とした。

## 【0029】

なお、粉末の秤量、混合、成形の各工程は全て、水分 1 ppm 以下酸素 1 ppm 以下の窒素雰囲気を保持することができるグローブボックス中で操作を行った。この成形体は窒素雰囲気に入れて黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気を真空とし、室温から 800℃ まで毎時 500℃ の速度で加熱し、800℃ で純度が 99.999 体積% の窒素を導入して圧力を 1 MPa とし、毎時 500℃ で 1800℃ まで昇温し、1800℃ で 2 時間保持して行った。焼成後、得られた焼結体をメノウの乳棒と乳鉢を用いて粉末に粉砕し、Cu の  $K\alpha$  線を用いた粉末 X 線回折測定を行ったところ、得られたチャートから  $\text{CaAlSiN}_3$  結晶相であることが確認された。この粉末を、日立製作所製分光蛍光光度計 F-4500 で測定し、図 2 に示す発光スペクトル及び図 3 に示す励起スペクトルを得た。

## 【0030】

光度計は、ローダミン B を参照試料として励起補正を実施し、しかる後に米国 NIST に準拠した標準光源を用いて校正した。発光スペクトルの測定にあたっては、実施例にて用いた青色発光ダイオード素子の発光中心波長と同じ 460 nm を励起波長とした。発光スペクトルは図 2 に示すように 653 nm が発光ピーク波長となるブロードなものであった。図 2 の発光スペクトルから求めた CIE の XYZ 表色系色度図上の色度座標は  $x = 0$

670、 $y=0.327$ であり、主波長（ドミナント波長）は612nmであった。これは、JIS Z8110の参考付図1系統色名の一般的な色度区分で「赤」の範囲である。

#### 【0031】

図2で、従来公知のイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体の発光スペクトルとの比較からも明らかなように、このCaAlSiN<sub>3</sub>結晶相にEuを固溶させた赤色蛍光体は、波長460nmの青色光の励起でかつてない高輝度の赤色発光を示した。図3の励起スペクトルは、発光ピーク波長である653nmを発光モニタ波長として測定したものである。460nm付近を中心に大変広い波長範囲で高効率に励起できることがわかる。

#### 【0032】

##### 〔緑色蛍光体の準備〕

従来公知のイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体であって、CRT用の緑色蛍光体として市販のものをを用いた。校正したF-4500で測定した発光スペクトルを図2に、励起スペクトルを図3に示す。発光スペクトルは励起波長460nmで測定したものであり、543nmが発光ピーク波長となるブロードなものであった。図2の発光スペクトルから求めた色度座標は $x=0.422$ 、 $y=0.547$ であり、主波長563nmであった。これは、系統色名の一般的な色度区分で「黄緑」の範囲である。図3の励起スペクトルは、発光ピーク波長である543nmを発光モニタ波長として測定したものである。なお、緑色蛍光体は、青色で励起され緑・黄緑・黄のいずれかの色で発光するものであればこれに限られるものではない。

#### 【0033】

##### 〔青色発光素子の準備〕

青色発光素子には、発光中心波長460nmである市販の青色発光ダイオード素子を用いた。ここで使用したものは炭化ケイ素を基板とするInGa<sub>N</sub>半導体発光ダイオード素子で、両面に電極がある形状のものである。なお、青色発光素子は、サファイアを基板とし片面に2つの電極を有する形状の発光ダイオード素子であっても良い。また、青色で発光し各蛍光体を励起可能なものであれば、発光ダイオード以外の発光素子であっても良い。

#### 【0034】

以上の準備の後、本発明による白色発光ダイオードを設計構造と製作プロセスに基づいて具体的に示す。

#### 【0035】

##### 実施例1；

図4に示すいわゆる砲弾型白色発光ダイオードランプ(1)を製作した。

2本のリードワイヤ(2、3)があり、そのうち1本(2)には、凹部があり、青色発光ダイオード素子(4)が載置されている。青色発光ダイオード素子(4)の下部電極と光ダイオード素子(4)が載置されている。青色発光ダイオード素子(4)の下部電極と光ダイオード素子(4)の下部電極とが導電性ペーストによって電気的に接続されており、上部電極ともう1本の凹部の底面とが導電性ペーストによって電気的に接続されている。蛍光体は第一のリードワイヤ(3)とが金細線(5)によって電気的に接続されている。蛍光体は第一の蛍光体と第二の蛍光体を混合したもの(7)が樹脂に分散され、発光ダイオード素子(4)近傍に実装されている。この蛍光体を分散した第一の樹脂(6)は、透明であり、青色発光ダイオード素子(4)の全体を被覆している。凹部を含むリードワイヤの先端部、青色発光ダイオード素子、蛍光体を分散した第一の樹脂は、透明な第二の樹脂(8)によって封止されている。透明な第二の樹脂(8)は全体が略円柱形状であり、その先端部がレンズ形状の曲面となっていて、砲弾型と通称されている。

#### 【0036】

本実施例では、第一の蛍光体粉末と第二の蛍光体粉末の混合割合を5対2とし、その混合粉末を35重量%の濃度でエポキシ樹脂に混ぜ、これをディスペンサを用いて適量滴下して、蛍光体を混合したもの(7)を分散した第一の樹脂(6)を形成した。得られた色度は $x=0.338$ 、 $y=0.330$ であり、略白色であった。図5に実施例1の白色発

光ダイオードの発光スペクトルを示す。

#### 【0037】

次に、この第一の実施例の砲弾型白色発光ダイオードの製造手順を説明する。まず、1組のリードワイヤの一方(2)にある素子載置用の凹部に青色発光ダイオード素子(4)を導電性ペーストを用いてダイボンディングし、リードワイヤと青色発光ダイオード素子の下部電極とを電気的に接続するとともに青色発光ダイオード素子(4)を固定する。次に、青色発光ダイオード素子(4)の上部電極ともう一方のリードワイヤとをワイヤボンディングし、電気的に接続する。あらかじめ緑色の第一の蛍光体粉末と赤色の第二の蛍光体粉末とを混合割合を5対2として混ぜておき、この混合蛍光体粉末をエポキシ樹脂に35重量%の濃度で混ぜる。次にこれを凹部に青色発光ダイオード素子を被覆するようにしてディスペンサで適量塗布し、硬化させ第一の樹脂部(6)を形成する。最後にキャスティング法により凹部を含むリードワイヤの先端部、青色発光ダイオード素子、蛍光体を分散した第一の樹脂の全体を第二の樹脂で封止する。本実施例では、第一の樹脂と第二の樹脂の両方に同じエポキシ樹脂を使用した。シリコン樹脂等の他の樹脂あるいはガラス等の透明材料であっても良い。できるだけ紫外線光による劣化の少ない材料を選定することが好ましい。

#### 【0038】

##### 実施例2；

基板実装用チップ型白色発光ダイオードランプ(21)を製作した。構図を図6に示す。可視光線反射率の高い白色のアルミナセラミックス基板(29)に2本のリードワイヤ(22、23)が固定されており、それらワイヤの片端は基板のほぼ中央部に位置しもう一方端はそれぞれ外部に出ていて電気基板への実装時にははんだづけされる電極となっている。リードワイヤのうち1本(22)は、その片端に、基板中央部となるように青色発光ダイオード素子(24)が載置され固定されている。青色発光ダイオード素子(24)の下部電極と下方のリードワイヤとは導電性ペーストによって電気的に接続されており、上部電極ともう1本のリードワイヤ(23)とが金細線(25)によって電気的に接続されている。

#### 【0039】

蛍光体は第一の樹脂と第二の蛍光体を混合したもの(27)が樹脂に分散され、発光ダイオード素子近傍に実装されている。この蛍光体を分散した第一の樹脂(26)は、透明であり、青色発光ダイオード素子(24)の全体を被覆している。また、セラミック基板(30)には中央部に穴の開いた形状である壁面部材(30)が固定されている。壁面部材(30)は、図6に示したとおりその中央部が青色発光ダイオード素子(24)及び蛍光体(27)を分散させた第一の樹脂(26)がおさまるための穴となっていて、中央に面した部分は斜面となっている。この斜面は光を前方に取り出すための反射面であって、その斜面の曲面形は光の反射方向を考慮して決定される。また、少なくとも反射面を構成する面は白色または金属光沢を持った可視光線反射率の高い面となっている。本実施例では、該壁面部材を白色のシリコン樹脂(30)によって構成した。壁面部材の中央部の穴は、チップ型発光ダイオードランプの最終形状としては凹部を形成するが、ここには青色発光ダイオード素子(24)及び蛍光体(27)を分散させた第一の樹脂(26)のすべてを封止するようにして透明な第二の樹脂(28)を充填している。本実施例では、第一の樹脂(26)と第二の樹脂(28)とは同一のエポキシ樹脂を用いた。第一の蛍光体と第二の蛍光体の混合割合、達成された色度等は、第一の実施例と略同一である。製造手順は、アルミナセラミックス基板(29)にリードワイヤ(22、23)及び壁面部材(30)を固定する部分を除いては、第一の実施例の製造手順と略同一である。

#### 【0040】

##### 実施例3；

実施例1の砲弾型発光ダイオードランプを多数個用いて、グラデーション状に発光色度に変化している装飾性の高い照明装置(41)を実現した。模式図を図7に示す。上部の横に長い支持体(51)は、建物の天井部に直接取り付け、あるいは鎖等でつり下げて照

明装置(41)の全体を支持するものである。支持体(51)の内部に、発光ダイオードランプ駆動部の電気回路がおさめられており、外部に商用交流100V電源から電力の供給を受け、発光ダイオードランプに適切な電流を流す。駆動部は、図示しない電源スイッチ及び調光ダイヤルに接続されており、手で照明電源のONあるいはOFFと照明発光強度の調整とが可能となっている。支持体には複数のランプユニット(52)が接続されている。本実施例では、9ユニットである。個々のランプユニットには、多数個の砲弾型発光ダイオードランプが設置されている。本実施例では、各ランプユニットに18個ずつの砲弾型発光ダイオードランプを同心円状に配置した。発光ダイオードは、ユニット単位でその色度を変更して製作した。

#### 【0041】

中央の第5のランプユニットの搭載された18個の発光ダイオードは第一の蛍光体と第二の蛍光体の混合割合を5対2としてその色度を第一の実施例・第二の実施例同様に $x=0.34$ ,  $y=0.33$ の白色とした。一方の端部の第一のランプユニットは、混合割合を12対1とし、色度座標 $x=0.37$ ,  $y=0.42$ の黄みの白とした。もう一方の端部の第9のランプユニットは、混合割合を4対5とし、色度座標 $x=0.38$ ,  $y=0.32$ のうすいピンクとした。中間に位置する第2、第3、第4、第6、第7、第8のランプユニットは、それぞれ段階的に混合割合を変更し、グラデーション状に色度に変化する構成とした。

#### 【0042】

なお、第一の蛍光体と第二の蛍光体の混合割合を変更した他に、適切な色度となるように第一の樹脂を塗布する際の塗布量を適宜調整してそれぞれの砲弾型発光ダイオードランプを製造した。それぞれのランプユニットの下部には、散乱要素を含む導光部材(53)を配置し、これにランプユニットからの光が入射するように設置した。具体的には、適度に気泡を含む透明樹脂製の円柱状の部材を用いた。このようにして、高輝度な中間色発光ダイオードランプを用いた、オーロラをイメージした高度に装飾的な照明装置が達成された。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0043】

近年、青色発光ダイオード素子と蛍光体とを利用した照明用白色発光ダイオードが急拡大している。本発明は、この分野に直接利用しうることは明らかであり、従来なかった温かみのある高輝度白色照明、あるいは多様な色彩、色度設計が可能となり、所望とする中間色を創出することが可能となったことから、大いに利用されるものと期待される。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0044】

【図1】 JIS Z 8701によるXYZ表色系の色度図(CIE)と本発明の色度範囲を示す図。

【図2】 蛍光分光光度計で測定した第一の蛍光体と第二の蛍光体の発光スペクトル(励起波長は実施例にて用いた青色発光ダイオード素子と同じ460nmとした)を示す図。

【図3】 蛍光分光光度計で測定した第一の蛍光体と第二の蛍光体の励起スペクトル(発光モニタ波長は、それぞれの発光ピーク波長543nmと653nm)を示す図。

【図4】 砲弾型発光ダイオードランプとして実装した第一の実施例の模式図。

【図5】 第一の実施例の発光ダイオードの発光スペクトルを示す図。

【図6】 チップ型発光ダイオードランプとして実装した第二の実施例の模式図。

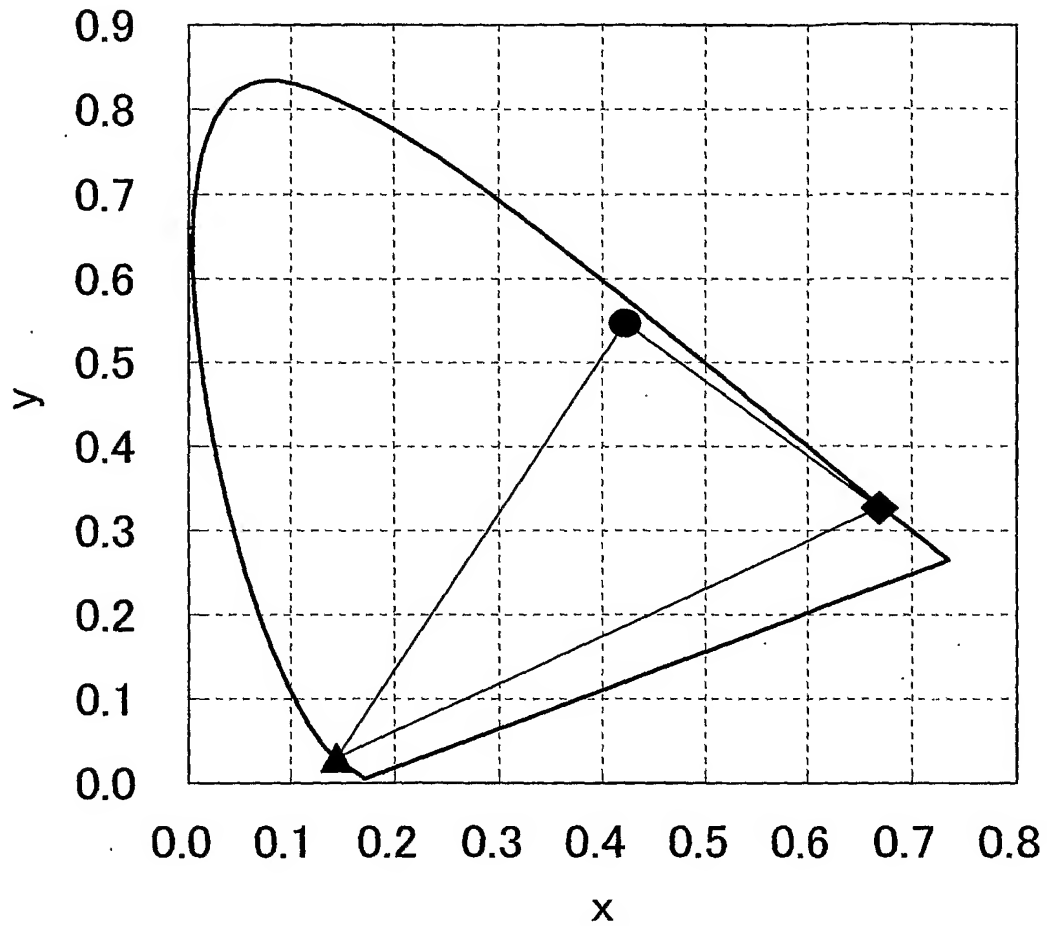
【図7】 多数の中間色発光ダイオードを一行に設置してグラデーション状の発光を実現した装飾性の高い照明装置である第三の実施例の模式図。

【図8】 図7中の照明装置のうち色度が黄みの白である第1のランプユニットの発光ダイオードランプの発光スペクトルを示す図。

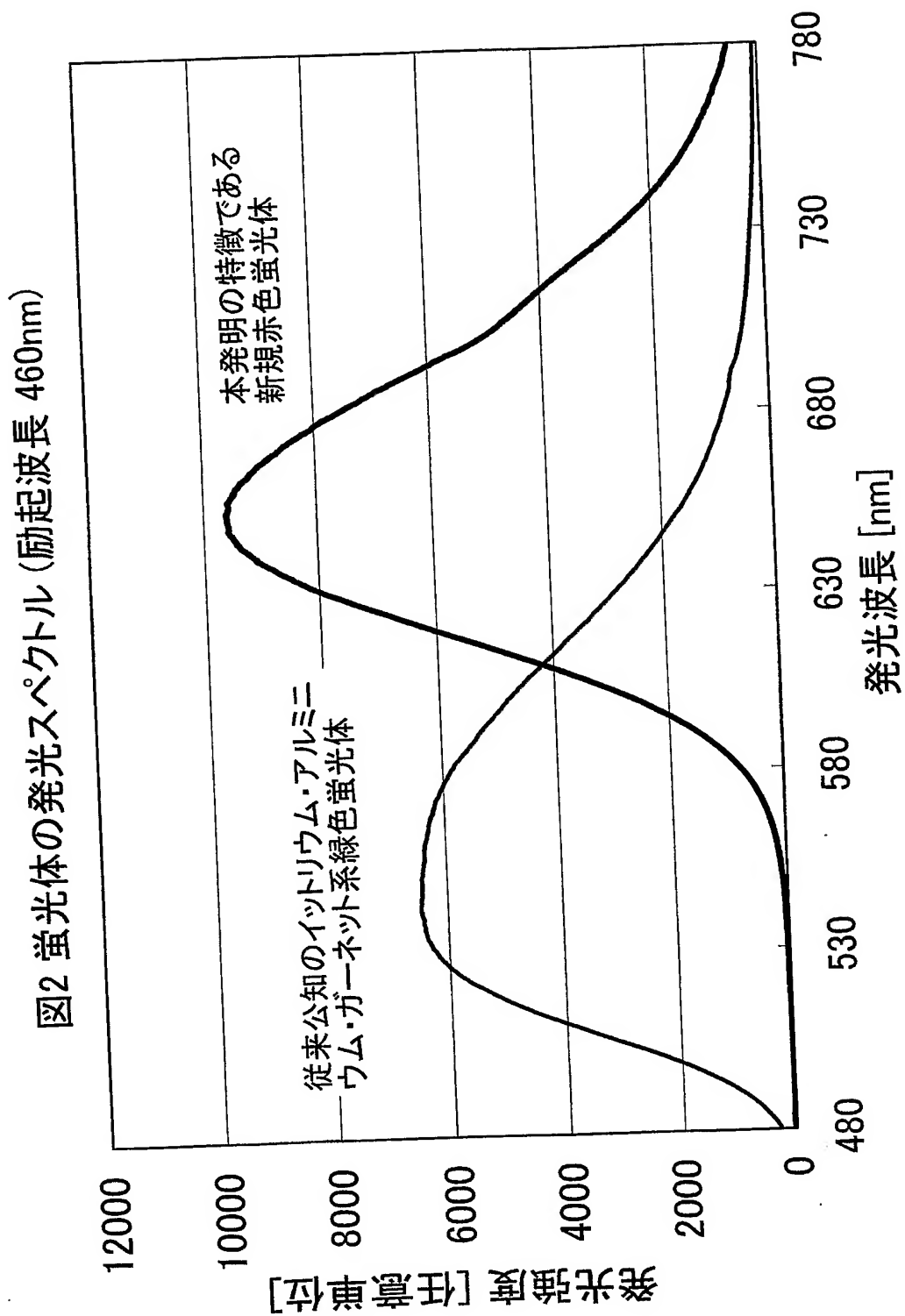
【図9】 図7中の照明装置のうち色度がうすいピンクである第9のランプユニットの発光ダイオードランプの発光スペクトルを示す図。

【書類名】図面  
【図1】

図1 発光ダイオード素子及び蛍光体の色度座標

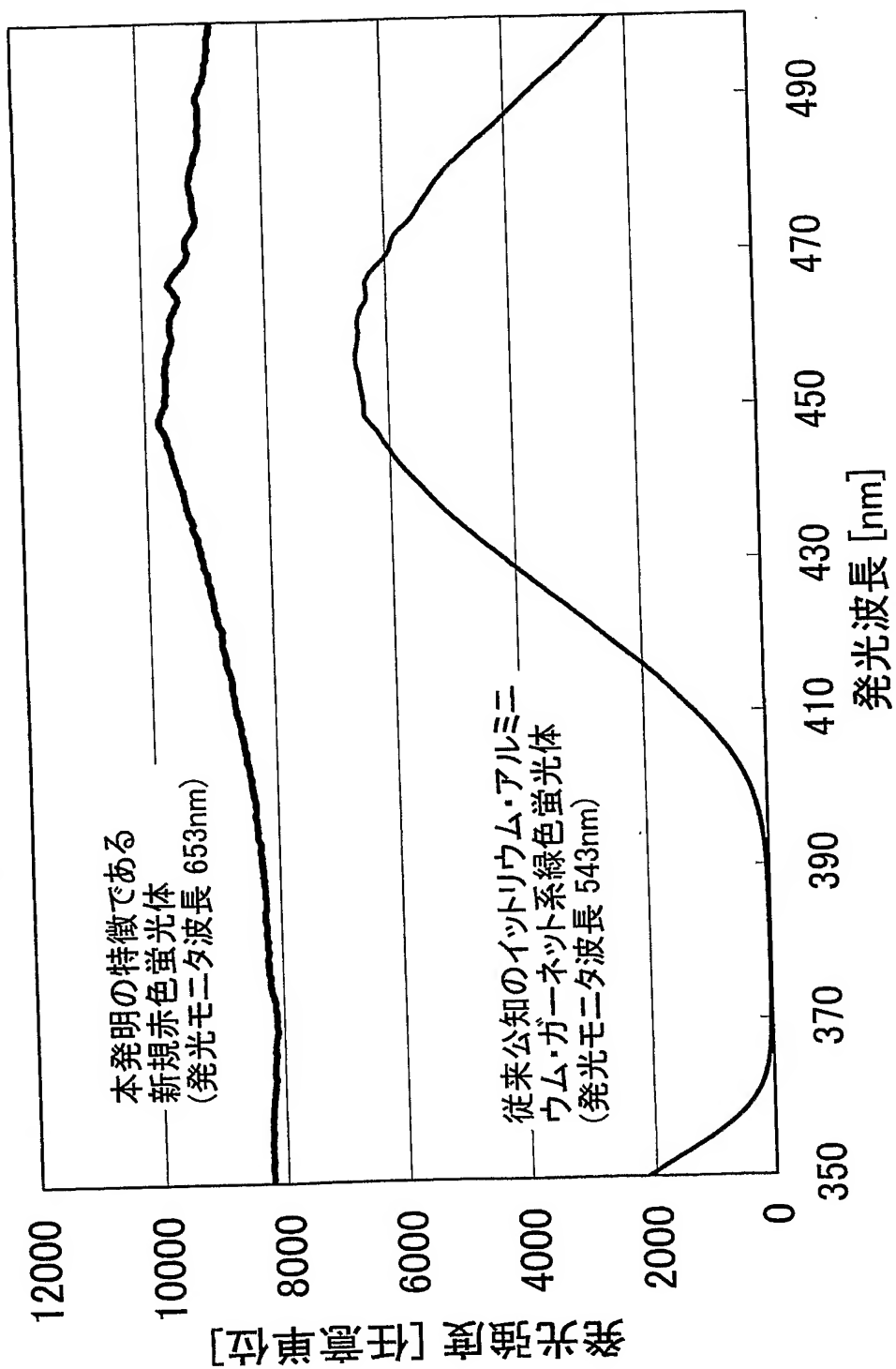


【図 2】



【図3】

図3 蛍光体の励起スペクトル



【図 4】

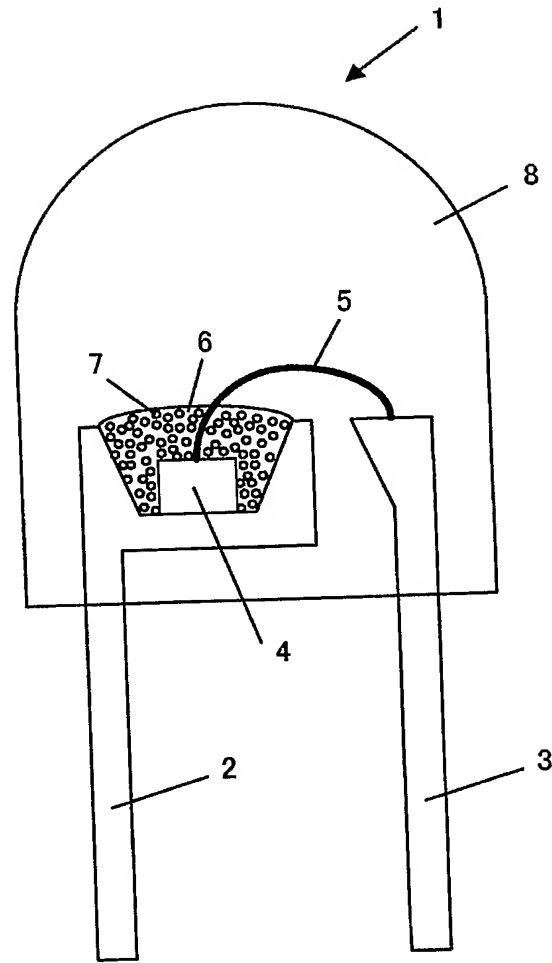
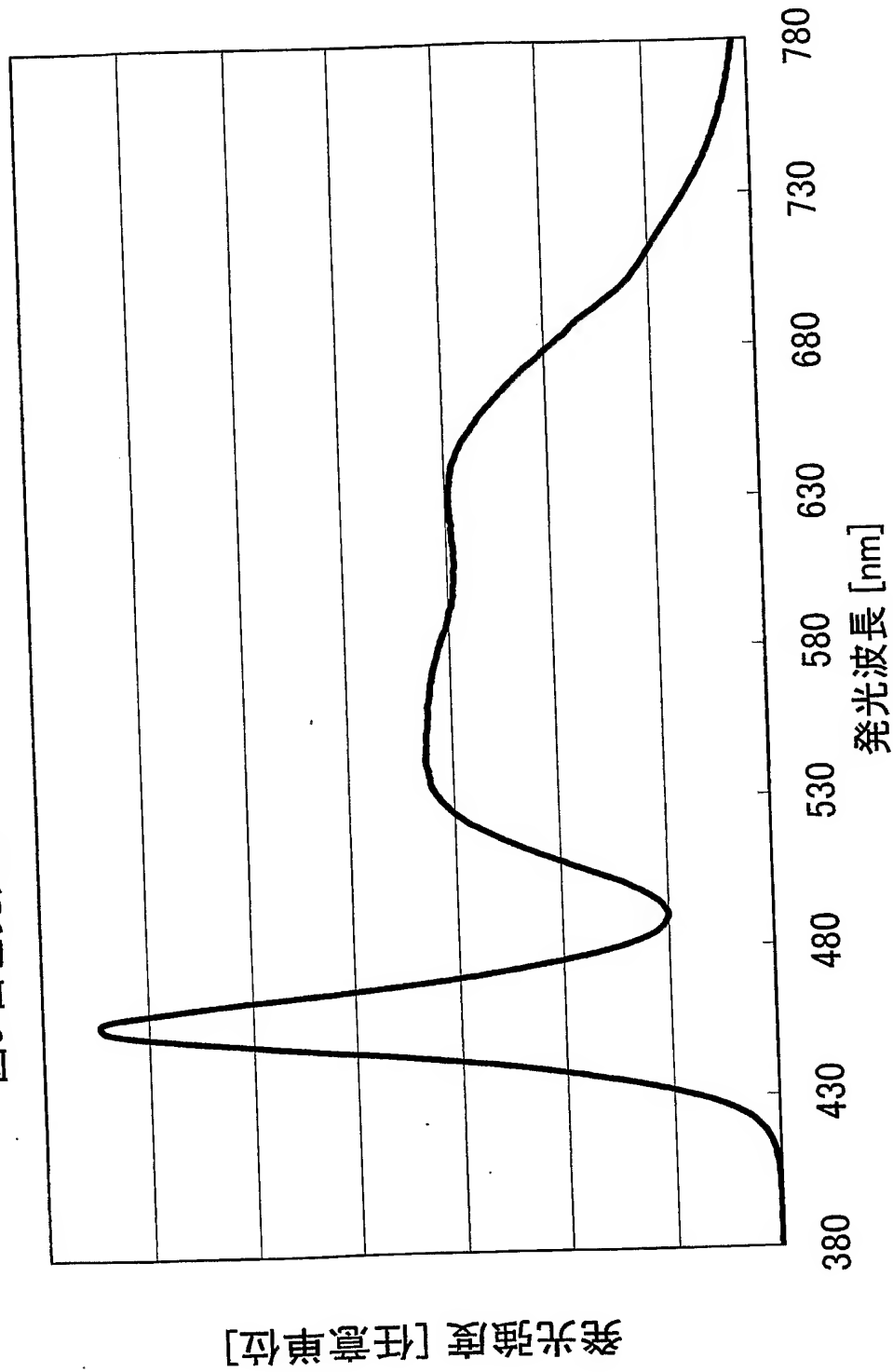


図4 実施例1の砲弾型発光ダイオードランプ



【図 5】

図5 白色発光ダイオードランプの発光スペクトル



【図 6】

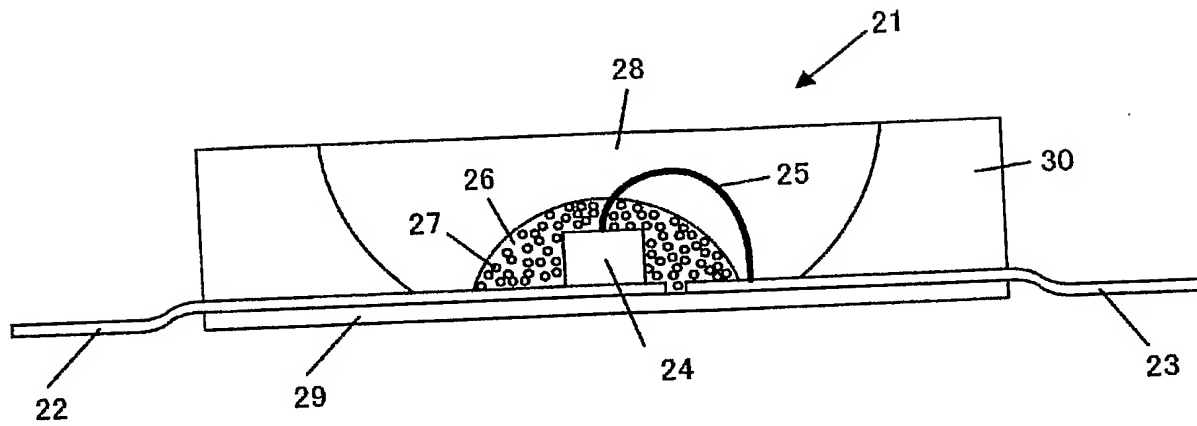


図6 実施例2のチップ型発光ダイオードランプ

【図 7】

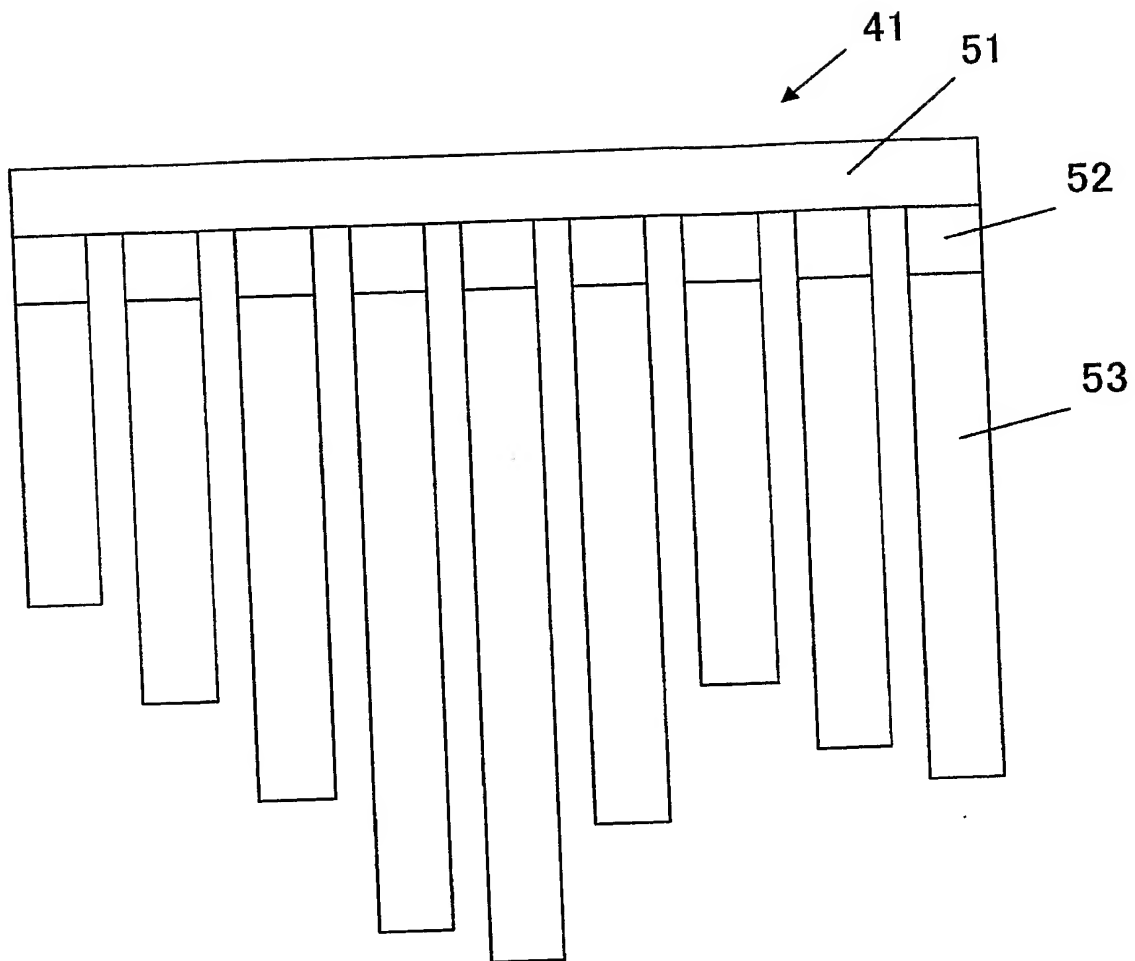
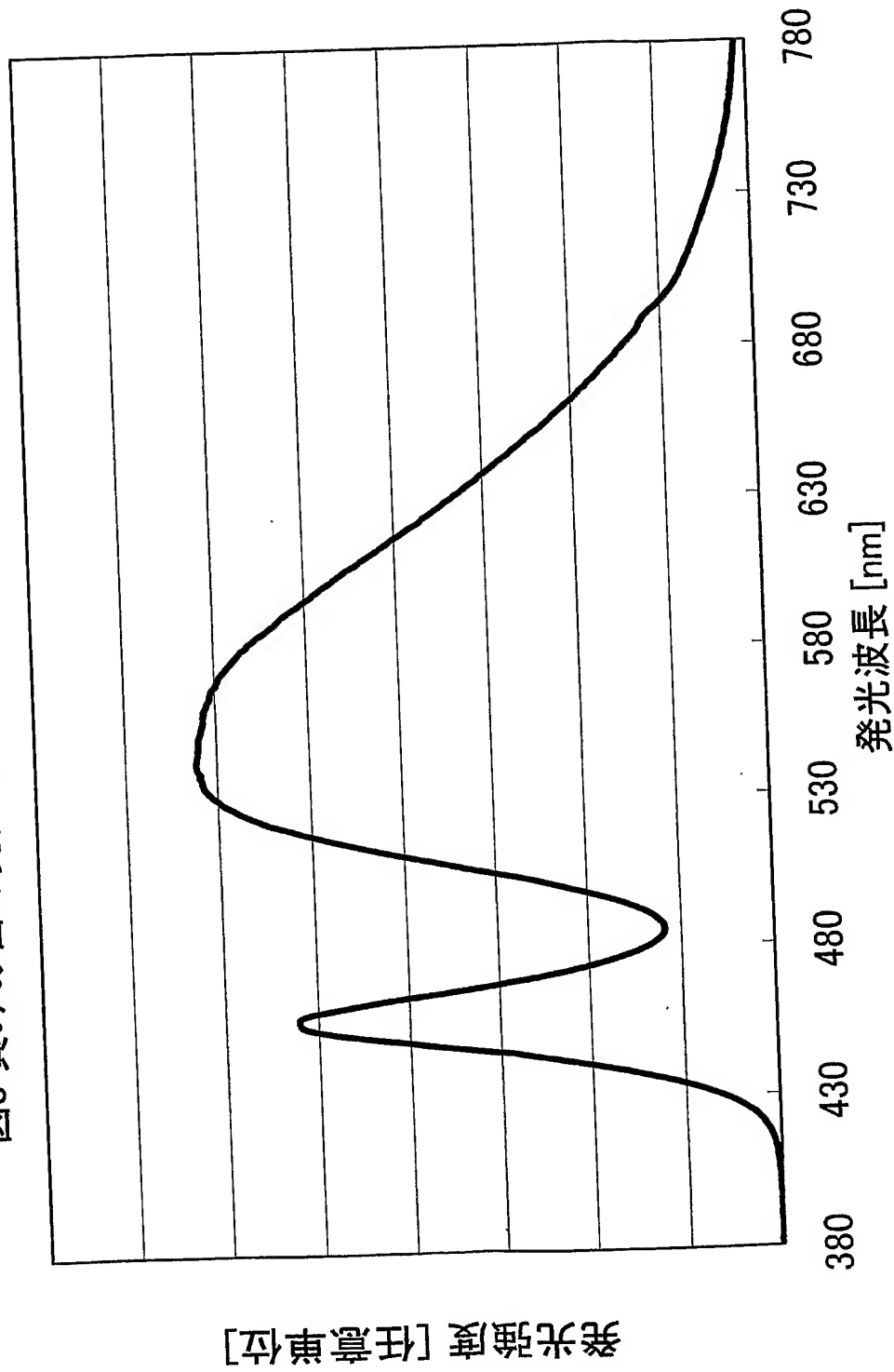


図7 実施例3の照明装置

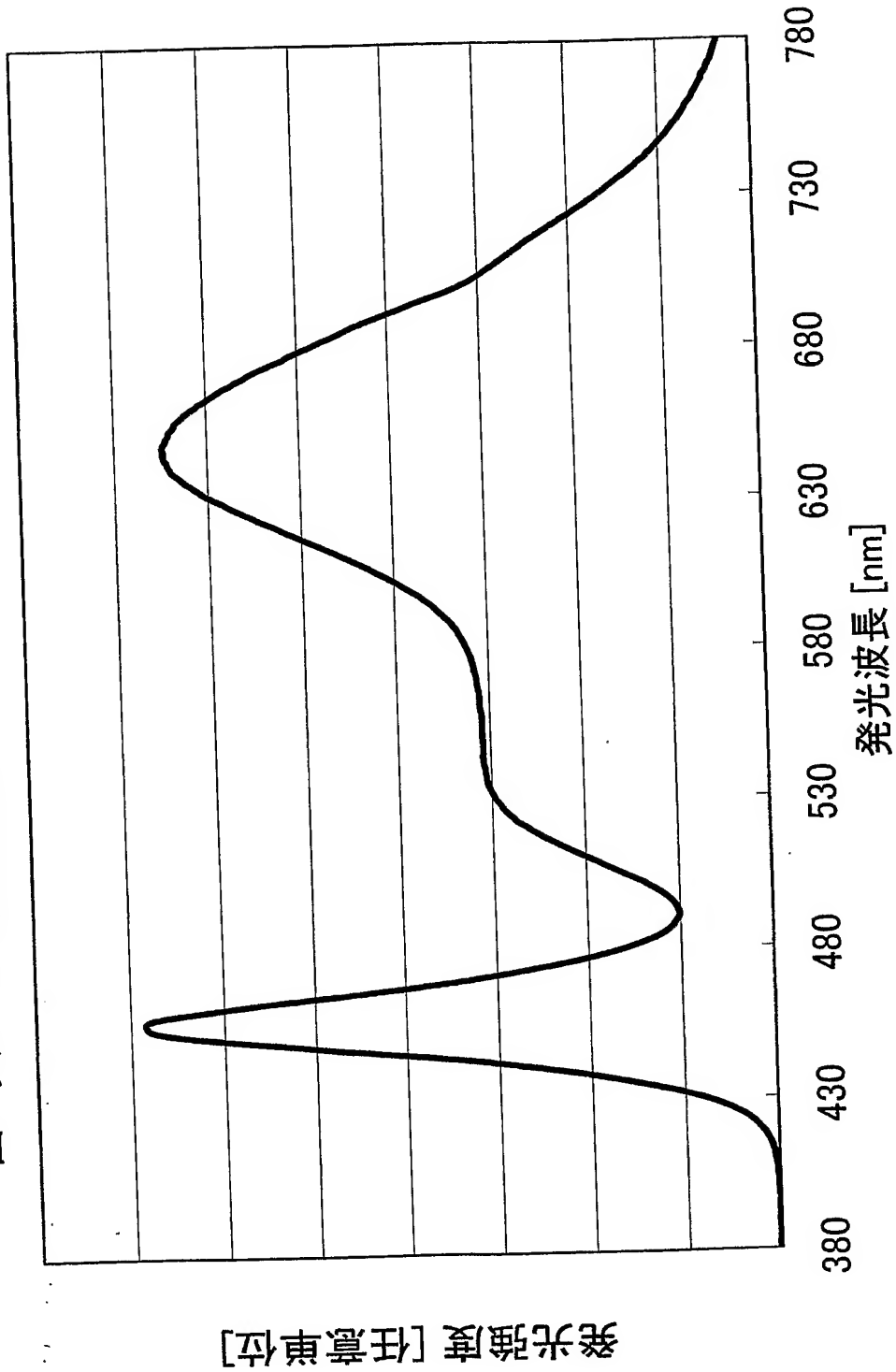
【図 8】

図8 黄みの白の発光ダイオードランプの発光スペクトル



【図 9】

図9 うすいピンクの発光ダイオードランプの発光スペクトル



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 従来の青色発光ダイオードと組み合わせ太発光ダイオード設計は、装飾性、温かみに欠けるきらいがあった。本発明は、温かみのある高輝度白色を発光する白色発光ダイオード、多様な色調の高輝度発光に应ぜられる中間色発光ダイオード、を提供しようというものである。

【解決手段】  $\text{CaAlSiN}_3$  結晶相中に  $\text{Mn}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Lu}$  から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素を固溶せしめてなる、黄赤色・赤色のいずれかで発光する蛍光物質を使用し、これを緑色・黄緑色・黄色のいずれかで発光する蛍光物質と混合し、この混合蛍光体を青紫色または青色で発光する半導体発光素子と組み合わせたところにあり、この構成によって、温かみのある白色を高効率で発光する白色発光ダイオードを作製する。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 4 - 0 4 1 5 0 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 0 1 0 2 3 2 3 8 ]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所  
氏 名

2 0 0 1 年 4 月 2 日

新規登録

茨城県つくば市千現一丁目 2 番 1 号

独立行政法人物質・材料研究機構